

P1 US 4176166 A 19791127 (197949)\*  
DE 2938670 A 19810402 (198115)  
GB 2059405 A 19810423 (198117)  
FR 2465684 A 19810424 (198124)  
JP 56063813' A 19810530 (198129)

<--

PRAI US 1977-800191 19770525

IC B22D021-02; B22D047-02; C01B033-02; C03B003-04; C22B005-00

AB US 4176166 A UPAB: 19930901

Si is produced by (a) maintaining a pool of liq. Si in a chamber having an inner wall of SiO<sub>2</sub>, (b) continuously mixing H<sub>2</sub> and gaseous halogenated silane(s) directly over the pool, (c) heating H<sub>2</sub> and halogenated silane to react them and produce additional liq. Si in the pool, (d) maintaining Si in the pool satd. with O<sub>2</sub> and (e) continuously withdrawing liq. Si from the pool.

The Si is useful for making castings or high purity vitreous SiO<sub>2</sub>.  
The purity of the prod. is limited only by the purity of input materials.

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56-63813

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 01 B 33/02

識別記号

庁内整理番号  
6765-4G

⑯ 公開 昭和56年(1981)5月30日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ 液体シリコンの製造法ならびにその装置

⑰ 特 願 昭54-135318  
⑱ 出 願 昭54(1979)10月22日  
⑲ 発 明 者 ジュステイス・ニール・カール  
マン  
アメリカ合衆国カリフォルニア  
州92707サンタ・アナ・ウエス

ト・カリー・アベニュー-1130  
⑲ 出 願 人 ジュステイス・ニール・カール  
マン  
アメリカ合衆国カリフォルニア  
州92707サンタ・アナ・ウエス  
ト・カリー・アベニュー-1130  
⑲ 代 理 人 弁理士 鈴江武彦 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

液体シリコンの製造法ならびにその装置

2. 特許請求の範囲

- (1) シリカ内腔を有する第1の室内に液体シリコンの溜りを維持し、  
この液体シリコンの溜り上に直接に水素および少なくとも一種のガス状ハロゲン化シランを連続的に混入させ、  
上記水素およびハロゲン化シランを加熱し、  
反応させて、さらに液体シリコンを上記溜り中に生成させ、  
酸素で実質的に飽和させた液体シリコンの溜りを維持しながらこの液体シリコンをその溜りから連続的に引き出すことを特徴とする液体シリコンの製造方法。  
(2) 液体シリコンの溜りの高さを第1の室の反応部からガス出口を分離している排気用じゃま板の下端よりも高くし、これによって排ガスが上記溜りからじゃま板の下を通過してガス出口

に気泡となって排出するようにした特許請求の範囲第1項記載の液体シリコンの製造方法。

(3) 上記第1の室から第2の室へ液体シリコンを導出させ、その導出速度は第1の室中のシリコンの溜りの高さがじゃま板の下端よりも上方にあるようにし、これによって第2の室へ液体シリコンを容積させるようにし、この第2の室内のシリコンを加熱し、液体状態を維持することを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の液体シリコンの製造方法。

(4) 第2の室から液体シリコンを定期的に型内に引き出し注型するようにしたことを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の液体シリコンの製造方法。

(5) ガスとの混合および第2の室へのシリコンの容積を二酸化硫黄でライニングした室内にておこなう特許請求の範囲第3項記載の液体シリコンの製造方法。

(6) ハロゲン化シラン中に少量のオキシシランを混入させる特許請求の範囲第1項記載の液

体シリコンの製造方法。

(7) シランがトリクロシランおよびシリコンテトラクロリドから選ばれる少なくとも一種である特許請求の範囲第1項記載の液体シリコンの製造方法。

(8) 混入工程を二酸化珪素でライニングした室内でおこなう特許請求の範囲第1項記載の液体シリコンの製造方法。

(9) 水素ガス中に少量の水蒸気を混入して酸素を導入する特許請求の範囲第1項記載の液体シリコンの製造方法。

(10) 液体シリコンのための第1の室と、

該第1の室を加熱する手段と、

水素ガス流および少なくとも1種のガス状ヘロゲン化シラン流を上記第1の室内に導入する手段と、

第1の室から排ガスを除去する手段と、を具備することを特徴とする液体シリコンの製造装置。

(11) 導入ガス流と排ガスとを分離するため第

3

第2の室と第3の室とを間欠的に接続し、第2の室から第3の室へ液体シリコンを導入する手段、

とをさらに有する特許請求の範囲第14項記載の液体シリコンの製造装置。

(12) 第1の室へのガス流導入手段が二酸化珪素のライニングを設けた金属管からなり、その周りに誘電加熱コイルが巻回されている特許請求の範囲第10項記載の液体シリコンの製造装置。

(13) 一方のガス流用管体が他方のガス流用管体の内側に設けられ、これら管体の外側にらせん状の加熱コイルが巻回されている特許請求の範囲第17項記載の液体シリコンの製造装置。

### 3. 発明の詳細を説明

この発明はガラス質シリカの製造又は成型に適した高純度の液体シリコンを製造する方法およびその装置に関する。

このガラス質シリカについては Encyclopedia of Chemical Technology 第2版 Vol. 18 第73

特開昭56- 63813 (2)

1の室の上面から下方に垂下した分離部材を有することを特徴とする特許請求の範囲第10項記載の液体シリコンの製造装置。

(14) 酸素源を水素ガス流又はヘロゲン化シラン流とともに第1の室内に導入する手段を有する特許請求の範囲第10項記載の液体シリコンの製造装置。

(15) 第1の室は金属製外筒器と二酸化珪素からなる内側ライニング材とからなる特許請求の範囲第10項記載の液体シリコンの製造装置。

(16) 液体シリコンを蓄積する第2の室と、上記第1の室と第2の室とを結合するとともに第1の室から第2の室へ液体シリコンを流出させる手段を具備することを特徴とする特許請求の範囲第10項記載の液体シリコンの製造装置。

(17) 第1および第2の室が金属製外筒器と二酸化珪素製の内側ライニングを有する特許請求の範囲第14項記載の液体シリコンの製造装置。

(18) 上記第2の室の下方に型を支持する第3の室が設けられ、

4

～105頁又は Journal of Non-Crystalline Solids 5 (1970)、第123～175頁、等に詳述されており、たとえば製法に基づく4つのタイプのシリカガラスあるいはプラズマ炎によって得られるシリカガラス等について記載されている。

しかし、このような従来の方法によって得られるシリコンは純度の面で問題があった。

この発明は純度の極めて高い液体シリコンシリコン製造物を製造する方法および装置を提供するものであり、特別に添加された物質以外の不純物をほとんど含まないものを提供することができる。

すなわち、この発明は水素およびヘロゲン化シランガスを液体シリコンを製造するための加熱室に導入するものである。排ガスは分離物からじゃま板を介して排出される。この加熱室は好ましくは二酸化珪素導入路と連通させる。

液体シリコンは第1室から第2室に引き出され鋳造（注型）のため蓄積される。すなわち、

5

-64-

6

ライニングを施してもよい。又、さらに、型はクソクルスキー結晶成長法 (Czochralski) で用いられるように全体がシリコンでつくられていてもよい。孔出口部分、スリーブ 55 およびプレート 56 は好ましくはタングステンの如き耐熱材を用いる。又、水冷コイル 57 をプレート 56 上に設けてもよい。室 11, 16 の他の部分は鉄鋼、その他の金属でつくられる。室 11, 16 の底部を構成するプレート 58 は水冷コイル 59 により冷却される。室 11, 30 の冷却は該室の周りに設けられたスリーブ 61 上に設けられた他の水冷コイル 60 を用いておこなうことができる。

室 11 はシリコンを溶融状態にするため加熱される。すなわち、温度 1700~1900°C に加熱される。室 11 内に導入される反応性ガスは導入前に予熱し、反応を促進させるようにすることが好ましい。この予熱は誘電加熱コイル 21 によっておこなわれる。このガスの予熱方法については別の方法を採ることもできるが、

11

D の形で添加することができる。

1/4 ないし 1/2 の酸化ネオジムの添加はレーザガラスとして有用なシリカを生成させる。ネオジウムは又塩化ネオジウムとして導入することもできる。これらの金属ハロゲン化合物は加熱によって気化し、図示の如き装置における取扱いが容易である。

生成目的物が半導体の場合は不純物、たとえば、硼素、アルミニウム、ガリウム、リン、砒素、アンチモンを通常の如く適量添加する。これらの不純物 (ドーパント) はガス状化合物としてシランガス流中に混入させることができる。このようにガス状化合物としてはジシラン、ホスフェンおよびアルシン等がある。

シリカの溶融シリコン中での溶解度は 1 ないし 10 ppm のオーダーである。そのため、溶融シリコン容器のライニング材としてシリカを使用した場合 (たとえば室 11 の如く)、溶融シリコンは長期間において該面を腐蝕させる。しかし、この腐蝕は溶融シリコンに酸素を飽和さ

13

特開昭 56-63813 (4)

これらのガスは別々にしてシリコン上に直接導入するようにする。この導入ガス流は室 11 内に圧力を生じさせ、液体シリコン流を室 30 内へ射出させるのに役立つ。

本発明は高純度のシリコンを製造することを目的としているが、必要に応じ、種々の変性材又は不純物を添加してもよい。たとえば、シリカの如き酸化物、を得ようとする場合は変性材を添加する。以下、この変性材の例について述べる。

溶融シリカの流れ温度はシリカに 0.20 ないし 0.25 分のアルミナを加えることによって約 100°C 上昇させることができる。これは塩化アルミニウムの如きアルミニウムハロゲン化合物をトリクロロシランガス流中に加えることによって導入することができる。又、10 分のチタニアを加えることによってシリカの熱膨張係数を  $5.5 \times 10^{-6}$  から約半に減少させることができる。また、チタニアはシリカの屈折指数を増加させる。このチタニアはチタンテトラクロリ

12

せることによって減少ないし防止することができる。

上記実施例の場合、少量の水蒸気を水素流中に加えることによって上記の如く酸素を飽和させることができる。管 16 のタングステン 22 の内側にはシリカのライニングを設けることによって、この水蒸気によるタングステンの酸化を防止することもできる。

他の方法として、1 ないし 10 ppm の少量のオキシシランをハロゲン化シラン中に含ませ、シリコンに対する酸素を供給してもよい。

酸素源の最適量は使用される装置の型等を考慮して適宜決定すればよい。

#### 4. 図面の簡単な説明

図面は本発明に係わる液体シリコンの製造装置の断面図である。

図中、10…液体シリコン源、11…容器 (室)、12…外壁、13…ライニング材、16 17…ライン、20, 21…加熱コイル、22…ライニング材、23…外層、26…じゃき板、

14

液体シリコンはこの第2室から一定間隔を以て成形用型内に導かれる。また、この液体シリコンはガラス質シリカを製造するために用いられる。

以下、この発明を図示の実施例に基づいて説明する。

図中、10は液体シリコン源であって図中に好ましい形で記載されている。容器11はタンゲステン又はモリブデンの如き耐熱性金属からなる外壁12を有し、その内側にライニング材13として熔融石英が設けられている。この容器は熔融石英を用いて所望の形状に組立て、ついで、上述の如き金属を用いてプラズマスプレーを施してつくることができる。液体シリコンの浴はライン16から水素、さらにライン17からトリクロロシラン流を導入し、混合させることによって得られる。シリコンは室11の周りに設けられた誘電加熱コイル20によって、その融点1685°K以上に熱せられる。なお、上記トリクロロシランとともに又はその代りにシ

リコンテトラクロリドを用いてもよい。他のハロゲン化シランを用いることは可能であるが、費用、収扱いの点で好ましくない。

ライン16、17によって導入されるガスは他の誘電加熱コイル21によって加熱される。ライン16は好ましくはタンゲステンからなる内側ライニング材22と熔融シリカからなる外層23を有しているものを用いる。反応室からの過剰のガスはジャッキ板26の外周に泡となり出口ライン27を介して排ガスとして除去される。

第2の室30は室11の下方に配設され、室11と同様に耐熱金属からなる外壁31と熔融石英からなる内側ライニング32とからなっている。この室30は別の誘電加熱コイル31によって加熱される。

上方の室11と下方の室30との結合部に設けられた挿入部材36に穿設された開口は液体シリコンの細い連続的流れを室30へ供給する。この挿入部材36は通常、炭化珪素の如き耐熱

7

材でつくられる。

室11内でつくられたシリコンはガラス質シリカあるいは珪酸等の製造のため、該室11から直接、引き出してもよい。注型をおこなうには室30を利用し、注型に必要な液体シリコン量を蓄積するようにすることが好ましい。すなわち、液体シリコンを室11から室30へ連続的に流すとともに、室30から間欠的、室内へ液体シリコンを引き出す。

この注型について図中に1例を示している。この注型は不活性雰囲気内でおこなうことが好ましい。これは型40をドア43から第1の室41へ導入し、ドア42を閉塞したのち、室41内をライン43を介して排気し、しかるのちライン44を介して不活性ガスを導入しておこなわれる。ついで滑り戸45を開き、型40が室41から他の室46へ自由に移動することができるようにする。しかして、型40を室30の出口の下方に配設する。室30の下端にある挿入部50の孔を介して液体シリコンは型

8

40内に導入される。この挿入部50は通常、炭化珪素の如き耐熱性のよいものを用いる。挿入部50の周りには誘電加熱コイル51が設けられ、挿入部50の孔を通過する液体シリコンの流れを制御する。誘電加熱コイル51への電流を止めるとこの挿入部50の孔における液体シリコンが固化して室30からの流れを停止させる。注型をおこなう場合は、この誘電加熱コイルに電流を通し固化した液体シリコンを液化して、室30から型40へ注入をおこなう。型40内への液体シリコンの注入が一定レベルに達したとき、通電を停止させれば液体シリコンはこの孔部で再び固化する。注入を終えた型40は室46から室41を介して、又は他の出口を介して除去され、別の空の型が室41を介して導入され、注型の効率化を図るようにする。

型は一般にはチタンを用いる。これはチタンが高融点を有するからであり、その内面にスプレー等によりシリカが施される。その他、型はシリコンからつくり、その内面にシリカによる

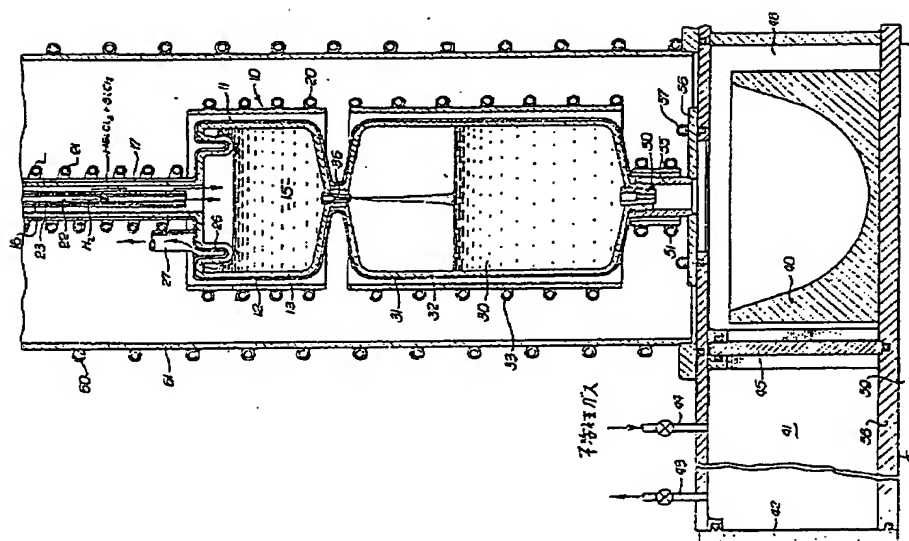
9

30…室、36…挿入部材、40…型、42…  
ドア、50…挿入部、55…スリーブ、56…  
プレート、60…水冷コイル。

出願人代理人 弁理士 鈴 江 武 彦

15

図面の符号(内容に誤りなし)



手 続 補 正 書(方式)

昭和 年 月 日  
55.2.-6

特許庁長官 川 原 能 雄 殿

1. 事件の表示

特願 昭 54 - 135318 号

2. 発明の名称

液体シリコンの製造法ならびに  
その装置

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人  
氏名 ジュステイス・ニール・カールマン

4. 代理人

東京都港区虎ノ門1丁目26番5号 第17森ビル  
〒105 電話 03(502)3181(大代表)  
(5847) 弁護士 鈴 江 武 彦

5. 補正命令の日付

55.1.29

6. 補正の対象

図 面

7. 補正の内容

別紙の通り

肉面の淨書(内容に変更なし)